

2/19/1 DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
05485392 **GAS PRODUCER FOR AIR BAG**

Pub. No.: 09-100192 [JP 9100192 A]

Published: April 15, 1997 (19970415)

Inventor: HONDA KIYOSHI

Applicant: HONDA MOTOR CO LTD [000532] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application No.: 07-260334 [JP 95260334]

Filed: October 06, 1995 (19951006)

International Class: [6] C06D-005/00; B60R-021/26; C06B-023/00

JAPIO Class: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 26.2 (TRANSPORTATION -- Motor Vehicles); 37.2 (SAFETY -- Traffic)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a gas producer for air bags excellent in gas production ratio with suppressed emission of toxic cyanogen gas.

SOLUTION: This gas producer comprises a reducing agent, oxidizable and producing a gas, an inorganic oxidizing agent and a binder. The binder consists essentially of a sulfur-containing polymer and is blended in an amount of 5-30wt.% therein.

JAPIO (Dialog® File 347): (c) 2006 JPO & JAPIO. All rights reserved.

© 2006 Dialog, a Thomson business

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-100192

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 6 D 5/00			C 0 6 D 5/00	Z
B 6 0 R 21/26			B 6 0 R 21/26	
// C 0 6 B 23/00			C 0 6 B 23/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-260334

(22) 出願日 平成7年(1995)10月6日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 本 田 潔

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
社本田技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 エアバッグ用ガス発生剤

(57) 【要約】

【課題】 ガス発生率に優れ、有毒なシアンガスの発生が抑制されたエアバッグ用ガス発生剤の提供。

【解決手段】 酸化されてガスを発生する還元剤、無機酸化剤、およびバインダーを含んでなるガス発生剤であって、当該バインダーの主成分がイオウ含有ポリマーであり、当該バインダーが5～30重量%配合されてなることを特徴とするエアバッグ用ガス発生剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化されてガスを発生する還元剤、無機酸化剤、およびバインダーを含んでなるガス発生剤であって、当該バインダーの主成分がイオウ含有ポリマーであり、当該バインダーが5～30重量%配合されてなることを特徴とするエアバッグ用ガス発生剤。

【請求項2】還元剤が、アルカリ金属アジ化物、アルカリ土類金属アジ化物、アンモニウム塩、アゾール類からなる群から選ばれる、請求項1に記載のガス発生剤。

【請求項3】還元剤が、過塩素酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、またはテトラゾールである、請求項1または2に記載のガス発生剤。

【請求項4】二酸化ケイ素をガス発生剤総重量基準で2～20重量%、さらに含有してなる請求項1～3のいずれか1項に記載のガス発生剤。

【請求項5】イオウ含有ポリマーが液状ポリスルフィドである、請求項1～4のいずれか1項に記載のガス発生剤。

【請求項6】無機酸化剤が、硝酸カリウムまたは過塩素酸カリウム、あるいはそれらの混合物である、請求項1～5のいずれか1項に記載のガス発生剤。

【請求項7】各原料が混合後、顆粒状に成形されてなる請求項1～6のいずれか1項に記載のガス発生剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車用エアバッ

成分	
アジ化ナトリウム (NaN_3)	
酸化鉄 (Fe_2O_3)	
黒鉛	
ベントナイト	
硝酸ナトリウム	

配合率 (重量%)

57.9±10
34.6±10
3～6
0～5
0～10

【0004】従来、このようなガス発生剤には、窒素発生源としては、分解して、具体的には酸化されて分解して窒素ガスを発生する化合物、例えばアジ化ナトリウム、アジ化カリウム、アジ化バリウム、アジ化ストロンチウム等のアルカリ金属アジ化物またはアルカリ土類金属アジ化物、アンモニウム塩、あるいはアゾール類などが、またこの酸化のための酸化剤としては酸化鉄、硝酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、硝化モリブデン、酸化銅等が用いられている。

【0005】ところで、ガス発生剤の多くは、その原料が加圧成形されてペレット（錠剤）形状に成形されている。すなわち、ガス発生剤は外表面が加熱されることによって燃焼、分解してガスを発生するので、ガス発生剤の外表面積はインフレーター内のガス発生速度、すなわちバッグ膨張速度、に大きな影響を持つのであるが、極端な場合には、自動車の振動などによってガス発生剤が粉化して外表面積が過大となって、粉体爆発が起きて、不要なときにバッグが膨張するようなことも考えられるの

グシステムおよびその他の瞬間的膨張システムに適用されるガス発生器（インフレーター）に内蔵され、バッグなどを膨張させるために燃焼させて、ガスを発生させるガス発生剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、特に自動車の衝突事故などの時に発生しうる人体の負傷を軽減させる目的で、多くの自動車にエアバッグシステムが取り付けられるようになってきている。このようなエアバッグシステムは、例えば、特開平5-155307号公報の図1に示されているように構成されている。このような装置では、自動車が衝突すると点火器に電流が流れ、点火器内の火薬（またはその類似組成物）の燃焼が始まり、その燃焼により、あるいは着火薬を介してその燃焼によって、ガス発生剤が燃焼して多量の燃焼または分解ガスを発生させる。この発生ガスは燃焼室内の内周に沿って配置される燃焼室フィルターを通り、充気室内に流入して、例えば0.03秒以内という短時間にバッグを完全に膨張させることができる。

【0003】このようなガス発生器に使用されるガス発生剤としては、多くの技術が知られている。その多くは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のアジ化物および無機酸化剤からなり、例えば特開平5-178601号公報には次の組成を有する組成物が開示されている。

で、このような誤動作を防止するとともに信頼性よくバッグを膨張させるように、ガス発生剤の表面積を安定にする必要があるので、ペレット化が常用されている。ペレットの形状にするには、バインダーを用いて成形することで比較的容易にできて、形状を安定に保つことができる。

【0006】そのような目的に用いるバインダーとしては、従来、燃焼、分解によって人体に有害な分解ガスを発生しない水ガラスが多く用いられているが、シリコンゴムを用い、バインダーの役割を持たせると共に、燃焼してシリコンゴムから発生するガスをもバッグの膨張に有効に利用し、さらに同時に発生する酸化ケイ素でアルカリ金属またはアルカリ土類金属を中和する（詳細後述）という改良もなされている。なお、バインダーを配合しない組成物では、酸化剤やその他の成分で加圧成形し易い原料を選択する等、成形条件を適正にすることになる。

【0007】これらのガス発生剤の燃焼、分解によって

発生する燃焼残渣中には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などが含まれるために、通常、燃焼残渣は非常にアルカリ性が強く、人体に対する接触吸引などは好ましくないで、これらは通常はフィルターで濾過して除去されている。しかし、非常に濾過しにくいもの、例えばナトリウム金属等、も含まれることがあり、このような場合には、ケイ酸、アルミン酸、ベントナイト等を中和剤としてガス発生剤中に配合しておき、アルカリ金属などと反応させて濾過し易くし、また、濾過できなかったアルカリ金属等をより中性にして、人体への悪影響を防止することがよく行われている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術においてはガス発生剤の単位重量から発生するガス量すなわちガス発生率が少なく、100gのガス発生剤からせいぜい1～1.5モル程度であり、例えば70リットルの容積を持つバッグを膨張させるには、60～100gものガス発生剤が必要である。特に運転席用のエアバッグシステムの場合には、ステアリングホイール内にエアバッグシステムが取り付けられることが多いため、インフレーター的小型軽量化が重要であり、中でもガス発生剤の使用量を低減させることが重要課題である。このため、上記のようにバインダーとしてシリコンゴムを用い、シリコンゴムの燃焼によって発生するガスをバッグの膨張に有効に利用すると共に、燃焼によって発生するケイ酸（二酸化ケイ素）を中和剤としても利用する改良がなされたガス発生剤もあることは前記したところであるが、シリコンゴムの燃焼ガスには、有毒なシアンガス（HCN）を発生し易いため、シアンガス漏洩に対する対策も必要であり、シリコンゴムを使うことは装置を小型化するという目的に対しては問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

【発明の概要】

＜要旨＞本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、酸化されてガスを発生する還元剤、無機酸化剤、およびバインダーを含んでなるガス発生剤であって、当該バインダーの主成分がイオウ含有ポリマーであり、当該バインダーが5～30重量%配合されてなること、を特徴とするものである。

【0010】＜効果＞本発明のガス発生剤はガス発生率が従来のガス発生剤に比べて、10～50%大きい。また濾過しにくい未反応の金属アルカリの発生が非常に少なく、さらに、常識的には常に発生すると考えられてきた有毒のシアン化水素の発生も抑制されている。

【0011】【発明の具体的説明】本発明では、主たるガス発生物質として酸化されてガスを発生する還元剤を用いる。これらの中で、アルカリ金属アジ化物および（または）アルカリ土類金属アジ化物からなる群から選ばれたアジ化物が好ましい。これらの物質は、後述する

酸化剤と反応して窒素ガスを放出する機能を有している。具体的にはアジ化ナトリウム、アジ化カリウム、アジ化バリウムまたはアジ化ストロンチウムなどを挙げることができる。これらの中ではアジ化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属アジ化物またはアルカリ土類金属以外のアジ化物も併用することが可能である。しかし、一般に重金属やアンモニアのアジ化物は爆発性でありうるので、本発明の用途に多量に用いるのは好ましくない。で、比較的緩慢に燃焼するアルカリ金属アジ化物および（または）アルカリ土類金属アジ化物に混合して、補助的に用いるべきである。

【0012】また、還元剤として、（イ）アンモニウム塩、例えば硝酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウムなど、（ロ）アゾール類、例えば置換または非置換のトリアゾールまたはテトラゾールなど、を用いることもできる。

【0013】本発明で用いる無機酸化剤は、前記した還元剤と反応してアジ化物からガスを発生させるものであればいかなるものを用いてもよい。具体的には、一般に使用されている酸化鉄、硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、硝化モリブデンまたは酸化銅など、およびこれらの混合物を用いることができるが、アルカリ金属単体の発生が大幅に少なくなるので、硝酸カリウムまたは過塩素酸カリウム、あるいはその混合物、特に後者、が好ましい。

【0014】本発明で使用するバインダーは、主鎖にイオウ原子（1個または数個の連続）を有するイオウ含有ポリマー、すなわちポリスルフィドポリマー、である。このポリマーは、バインダーとして金属アジド等の粉体成分を固定して、しかるべき形状、たとえばベレットあるいは顆粒状、を保持させるためには適当な硬度ないし「かたさ」を有しているべきであるが、一方粉体成分を分散させるのに十分な流動性を持つものであるべきである。後者の流動性は溶液の形にすることによっても実現されるが、人体ないし環境に有毒であることが多い溶剤を使用する場合は、その処理が厄介であるので、粉体成分分散時には十分な流動性を有する比較的分子量のものを使用して、架橋ないし硬化によってバインダーとしての硬度ないし「かたさ」を発現させることが好ましい。

【0015】従って、本発明でのイオウ含有ポリマーバインダーの典型的なものは、比較的分子量のポリスルフィドを硬化ないし架橋させたものである。粉体成分分散時のポリスルフィドは、従って、その硬化物ないし架橋物に対してプレポリマーということができ、またポリスルフィドプレポリマーの硬化ないし架橋はチオエーテル部分を介して行われることが普通であるから、本発明でのイオウ含有ポリマーは架橋点にイオウ原子を有するものと言うこともできる。

【0016】このような硬化ないし架橋可能なイオウ含有ポリマーは既に各種のものが知られていて、その代表的なものは「多硫化系合成ゴム」として周知である（たとえば、共立出版（株）、「化学大辞典」、第5巻、朝倉書店刊、「合成ゴムハンドブック」）。多硫化系合成ゴムは、一般に $(-RS_x-)_n$ [$x=1\sim4$]で表されており、Rが炭化水素残基、特にポリメチレン、の外に、エーテル酸素を含んだもの、が代表的である。

【0017】粉体成分分散後は硬化ないし架橋させて所定の硬度ないしかたさを持たせればよいのであるから、粉体成分分散時に使用する状態のもの、すなわちオリゴマー、は流動性の大きいもの、すなわち分子量の小さいもの（極端な場合は二量体）、（末端は、例えば $-SH$ である）であることがふつうである。

【0018】そのようなプレポリマー、特に液状ポリスルフィド、としては、具体的には、モートン・インターナショナル社より市販されているLP-33 [構造式： $HS-(C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-S-S)_6-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-SH$]が挙げられる。

【0019】なお、本発明で使用するバインダーが従来のポリマー状バインダー、たとえばシリコンゴム、に比べてすぐれているのは、それがイオウ含有ポリマーないしポリスルフィドポリマーであることにその理由の少なくとも一部を負うものと考えられるので、溶剤の使用が許容されるのであれば、最初から充分に分子量の大きいポリスルフィドを使用して、その場合に欠ける流動性を溶液化によって実現することも可能である。

【0020】これらのイオウ含有ポリマーを主成分として所定硬度ないしかたさのバインダーにするには、一般に硬化剤が必要であるが、一般には酸化クロム等の酸化金属、重クロム酸カリウム、過酸化ナトリウムなど過酸化金属、パラキノジオキシム等の還元性有機化合物、ジグリシジルエーテル・ビスフェノールA等からなるエポキシ化合物がこの硬化剤として利用できる。

【0021】本発明のバインダーの添加量は混合物の総重量を基準にして5～30%であり、特に10～20%であることが好ましい。5%より少ない場合はガス発生率が低下し、目的を達成できない。また、30%を越えると有毒なシアン化水素ガスが多量に発生する可能性がある。特に10～20%の範囲では、シアン化水素の発生が事実上認められないので好ましい（実施例参照）。

【0022】本発明によるガス発生剤には、二酸化ケイ素をさらに配合することが好ましい。これはガス発生剤であるアジ化物と無機酸化剤の反応により生じるアルカリ金属酸化物および（または）アルカリ土類金属酸化物と反応させて無害化するためである。具体的には、例えばアジ化物としてアジ化ナトリウムを用いると、ガス発生の際には Na_2O が生じるが、ガス発生剤に二酸化ケイ素(SiO_2)を混合しておくことで Na_2O はSi

O_2 と反応して Na_2SiO_3 となって無害化されると同時に、 H_2O による除去が容易になる。また、イオウ含有ポリマーの燃焼により生じる二酸化炭素も同様の効果を有する。

【0023】二酸化ケイ素を配合するときは、その配合量は、一般にガス発生剤総重量を基準として0.01～30重量%、好ましくは2～20重量%、である。

【0024】本発明によるガス発生剤には、必要に応じて、その他の安定剤、可塑剤または効果促進剤等をさらに混合しても良い。

【0025】本発明のガス発生剤は燃焼速度が遅く、比較的緩慢に燃焼するので、多くのこの種のガス発生剤のように過早燃焼防止のためベレットの形状に圧搾成形しなくてもよい。従って加工製造工程が短縮される特徴がある。しかしながら本発明のガス発生剤は、燃焼が緩慢であるのでガス発生剤の表面積が大きい方が有利であるために、顆粒状にして用いるのが好ましい。本発明のガス発生剤を顆粒状とするには、組成物混合後に顆粒状に成形して硬化させるか、もしくは、硬化後顆粒状に粉砕切削しても良い。本発明によるガス発生剤において、一般に顆粒は不定形であるが、概略直径は1/1000～3mm程度の分布を持つものが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】

【実施例】市販のポリスルフィド樹脂(LP-33、モートン・インターナショナル社製)100gにパラキノジオキシム7g、酸化マグネシウム5g、イオウ1g、エポキシ樹脂(E-828、シェル化学製)5gの割合で混合してバインダーを製作した。なお、比較例として室温硬化型シリコンゴムKE45RTV(信越化学製)をバインダーとして用いた。このバインダーにアジ化ナトリウム(NaN_3)、硝酸カリウム(KNO_3)を配合して表1に示すとおり組成のガス発生剤組成とし、この混合物を30メッシュの金網を通して顆粒状として70℃で3日間硬化させた。このガス発生剤約10gをアルゴン充填した容積500mlの密閉容器に入れ、容器内に設置したニクロム線に通電することによって燃焼させ、密閉容器内の温度と圧力を測定した。このデータから温度150℃におけるガス圧力を取り、理想ガスの状態方程式から、次の式の通りにガス発生剤100gあたりの発生ガスモル数M(以下これをMgとする)を計算した。

$$M = (PV) / (RT) \times 100 / W$$

【0027】ここでPは測定ゲージ圧力(単位atm)、Vは密閉容器の内容積で0.5(単位リットル)、Rは0.082(一般にガス定数と呼ばれる)、Tは絶対温度で423(単位K、150℃を絶対温度に換算)、Wは密閉容器に入れたガス発生剤の重量(単位g、従って約10gであり、精秤値を代入する)である。この測定の後、室温まで冷却して密閉容器内のガス

を取り出し、北川式ガス検知器によってシアン化水素を測定した。さらにガスを放出後、窒素ボックス中で密閉容器を開き、約20mlの純水を入れたステンレス皿を容器内に置き、再び密閉しアルゴン置換した後、容器を横倒しとして密閉容器内の発生残渣中のアルカリ金属と水を接触させて反応させた。このとき、2モルのアルカリ金属は1モルの水素を発生させるので、再び圧力を測定して上記数式にこの圧力を入れて（Tは室温の測定値を絶対温度に換算）M（以下このMをMhとする）を求め、このMhを発生水素モル数とし、この値の2倍を未反応の金属アルカリモル数（以下2Mhとする）とし

表1

No.	PSB (%)	SIB (%)	NaN ₃ (%)	KNO ₃ (%)	Mg mol/100g	2Mh mol/100g	HCN ppm
1	0	30	50	20	2.59	10.14	430
2	0	25	50	25	2.52	9.88	390
3	0	20	50	30	2.62	8.82	80
4	0	10	50	40	2.03	10.74	10
5	35	0	45	20	3.97	1.97	680
6	30	0	50	20	3.70	5.83	60
7	25	0	50	25	3.24	7.21	20
8	20	0	50	30	2.73	7.47	0
9	10	0	50	40	2.15	4.80	0
10	5	0	50	45	1.70	0.03	0

PSB : ポリスルフィドバインダー

SIB : シリコンバインダー

Mg : ガス発生剤100gあたりの発生ガスモル数

2Mh : ガス発生剤100gあたりの燃焼残渣中の未反応アルカリ金属のモル数

【0029】実施例2

ポリサルファイド樹脂（LP-33）100gに対し、エポキシ樹脂（E828）35gおよびジメチルベンジルアミン0.5gの割合で混合してバインダーとし、このバインダーを用いて表2に示す配合比でアジ化ナトリウム、二酸化ケイ素（SiO₂）、過塩素酸カリウム（KClO₄）、硝酸カリウム（KNO₃）を混合してガス発生剤組成とし、実施例1と同様な方法で顆粒成形

表2

No.	PSB (%)	SiO ₂ (%)	NaN ₃ (%)	KNO ₃ (%)	KClO ₄ (%)	Mg mol/100g	2Mh mol/100g	HCN ppm
1	30	0	50	10	10	3.54	0.53	70
2	30	5	45	10	10	3.35	0.16	30
3	25	0	50	12.5	12.5	3.30	2.82	20
4	25	5	45	12.5	12.5	3.13	1.88	30
5	20	0	50	15	15	2.72	1.25	0
6	20	5	45	15	15	2.53	1.05	0
7	15	0	50	25	10	2.27	1.14	0
8	15	5	45	25	10	2.24	0.94	0
9	10	0	50	20	20	1.85	0.76	0

た。これらの測定結果は表1に示すとおりである。なお、No. 1～No. 4は比較例である。この結果、本発明の範囲内において、同一配合率でシリコンバインダーをポリスルフィドバインダーに代えるといずれの組成でも発生シアン化水素（HCN）が激減している。また、ガス発生モル数（Mg）も本発明の方が大きい。しかし、ポリスルフィドバインダーが30%を越えると急激にシアン化水素が増加している。また、ポリスルフィドバインダーが5%程度になるとガス発生モル数が従来のガス発生剤に近くなってしまう。

【0028】

した。顆粒状のガス発生剤について実施例1と同様にガス発生モル数、シアン化水素および未反応の金属アルカリを測定した。得られた結果は表2に示したとおりである。実施例1に比べて過塩素酸カリウムを入れると過剰ににくい未反応のアルカリ金属が激減している。また、更に二酸化ケイ素を少量加えると更に未反応のアルカリが減少している。

【0030】

10	5	5	45	20	20	1.61	0.03	0
----	---	---	----	----	----	------	------	---

【発明の効果】本発明により、ガス発生率に優れ、有毒なシアンガスの発生が抑制されたガス発生剤が提供されることは〔発明の概要〕の項に前記したとおりである。